

- **Glass composition used, e.g., as container glass for chemically aggressive liquids contains a high amount of zirconium oxide**

Publication number: DE19906240

Publication date: 2000-08-17

Inventor: NAUMANN KARIN (DE); GREULICH-HICKMANN NORBERT (DE); KOLBERG UWE (DE)

Applicant: SCHOTT GLAS (DE)

Classification:


- **international:** **C03C3/087; C03C3/093; C03C13/00; C03C13/02; C03C3/076; C03C13/00;** (IPC1-7): C03C3/093; C03C3/087; C03C13/02; C04B14/42

- **europaean:** C03C3/087; C03C3/093; C03C13/00B2

Application number: DE19991006240 19990215

Priority number(s): DE19991006240 19990215

Also published as:

 WO0048955 (A1)
EP1169274 (A1)
US6627569 (B1)
MXPA01008175 (A)
EP1169274 (A0)

more >>

Report a data error here

Abstract of **DE19906240**

Glass composition comprises (in wt.%): 54-72 SiO₂, 0.5-7 Al₂O₃, greater than 10 to less than 18 ZrO₂, 0 to less than 5 B₂O₃, 2 to less than 10 Na₂O, 0-5 K₂O, 2 to less than 10 Na₂O + K₂O, 3-11 CaO, 0-10 MgO, 0-8 SrO, 0-12 BaO, less than 5 to 24 CaO + MgO + SrO + BaO, 0-6 La₂O₃, 0-4 TiO₂, and the usual refining agent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 06 240 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 06 240.4
㉒ Anmeldetag: 15. 2. 1999
㉔ Offenlegungstag: 17. 8. 2000

㉕ Int. Cl.⁷:
C 03 C 3/093
C 03 C 3/087
C 03 C 13/02
C 04 B 14/42

DE 199 06 240 A 1

㉗ Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

㉘ Erfinder:
Naumann, Karin, Dr., 55270 Ober-Olm, DE;
Greulich-Hickmann, Norbert, Dr., 55127 Mainz, DE;
Kolberg, Uwe, Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE

㉙ Entgegenhaltungen:

DE	17 96 339 C3
DE	40 32 460 A1
DE	31 07 600 A1
DE-OS	30 09 953
DE-OS	29 27 445
DE	26 56 002 A1
DE-OS	26 14 395
DE-OS	24 06 888
DE-OS	23 23 932
DD	2 93 105 A5
GB	22 32 988
GB	12 90 528
EP	04 46 064 B1
EP	05 00 325 A1
JP	62-13 923 B2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Hochzirkoniumoxidhaltiges Glas und dessen Verwendungen

㉛ Die Erfindung betrifft ein hochzirkoniumoxidhaltiges Glas mit einer Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von SiO₂ 54-72; Al₂O₃ 0,5-7; ZrO₂ > 10 - > 18; B₂O₃ 0-5; Na₂O 2-10; K₂O 0-5; mit Na₂O + K₂O 2-10; CaO 3-11; MgO 0-10; SrO 0-8; BaO 0-12; mit MgO + SrO + BaO > 5-24; La₂O₃ 0-6; TiO₂ 0-4. Das Glas weist eine hohe chemische Beständigkeit auf.

DE 199 06 240 A 1

Die Erfindung betrifft ein hochzirconiumoxidhaltiges Glas sowie dessen Verwendungen.

Hochzirconiumoxidhaltige Gläser sind vor allem im Zusammenhang mit alkaliresistenten Glasfasern zur Betonverstärkung beschrieben.

Im Vergleich zu E-Glas, einem weitgehend alkalifreien Aluminoborosilicatglas, weisen Fasern aus bekannten ZrO_2 -haltigen Gläsern zwar eine höhere Alkalibeständigkeit auf, jedoch ist insbesondere ihre Beständigkeit im Zement über lange Zeiträume hinweg noch unzureichend. Die Alkalibeständigkeit von betonverstärkenden Fasern ist von Bedeutung und steht daher bei der Glasentwicklung meist im Vordergrund, weil das Abbinden des Zementes unter stark alkalischen Bedingungen (pH-Werte bis ca. 12,5) erfolgt.

Offensichtlich ist jedoch für den Langzeiteinsatz als Verstärkungsmittel in Beton neben der Alkalibeständigkeit auch die sonstige chemische Beständigkeit, insbesondere die hydrolytische Beständigkeit, von Bedeutung, da sie die Langzeitbeständigkeit verbessert.

Gläser, die sowohl gegenüber Wasser, Säuren und Laugen eine hohe Resistenz zeigen, sind für die verschiedensten Anwendungen interessant, z. B. für Pharmaverpackungen oder für Sichtkontrollfenster in Prozeßbehältern, insbesondere, wenn sie zusätzlich eine hohe Temperaturbelastbarkeit aufweisen. Ein Merkmal für eine hohe Temperaturbelastbarkeit ist eine hohe Transformationstemperatur T_g . Bei Gläsern mit hohem T_g ist erfahrungsgemäß die sogenannte "Compaction" (Schrumpf oder "Shrinkage") gering. Es handelt sich hierbei um den Schrumpf von Glasteilen bei Temperaturbehandlungen unterhalb von T_g , eine Eigenschaft, die selbst nur mit großem experimentellen Aufwand hinreichend genau bestimmt werden kann und beispielsweise für Anwendungen, bei denen sehr strenge Maßstäbe an die Formtreue der Glasteile gelegt werden, von Bedeutung ist, so z. B. für Anwendungen in der Displaytechnik.

Für optische Anwendungen sind zur Korrektur von Abbildungsfehlern Gläser mit hoher negativer anomaler Teildispersion im blauen Spektralbereich ($\Delta P_{g,F}$) höchst interessant. Nachteilig an den bisher bekannten Gläsern dieser Serie ist, daß sie entweder hohe Mengen an PbO aufweisen, was aus Umweltgesichtspunkten unerwünscht ist, und eine schlechte chemische Beständigkeit aufweisen oder daß für bleifreie Substitutionsprodukte große Mengen der sehr teuren Rohstoffe Nb_2O_5 und insbesondere Ta_2O_5 verwendet werden müssen, was die wirtschaftliche Fertigung stark erschwert. Solche bleifreien Gläser sind aus DE-OS 27 29 706 bekannt.

In der Patentliteratur sind auch bereits die verschiedensten Schriften bekannt, die alkalibeständige Gläser mit hohem ZrO_2 -Gehalten beschreiben, welche jedoch noch Nachteile aufweisen.

Die britische Patentschrift GB 1 290 528 beschreibt Glaszusammensetzungen zur Herstellung von Glasfasern, die 13 bis 23 mol-% R_2O (0–2% Li_2O , Rest Na_2O) enthalten. Gläser mit einem so hohen Alkaligehalt, wie sie auch in der Glasfasermaterialien für Komponenten von Abgassystemen für Verbrennungsmotoren beschreibenden europäischen Patentschrift EP 0 446 064 B1 (13–18 Gew.-% Na_2O + K_2O) vorkommen, zeigen eine schlechte hydrolytische Beständigkeit.

Dasselbe gilt für die Glasfasern gemäß DE 17 96 339 C3 auf der Grundlage eines Glases mit 11 Gew.-% Na_2O und 1 Gew.-% Li_2O sowie für die zu Fasern verarbeiteten Gläser der DE 40 32 460 A1 mit 10–15 Gew.-% Na_2O und 0,1–2 Gew.-% K_2O .

Die ebenfalls hochalkalihalitigen (10–25 Gew.-% R_2O) Glaszusammensetzungen aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 24 06 888 enthalten bis zu 20 Gew.-% an Oxiden der Seltenen Erden, beispielsweise Ceroxid oder auch natürlich vorkommende Mischungen dieser Oxide.

Seltenerdoxide, und zwar zusammen mit TiO_2 0,5–16 Gew.-%, wobei der TiO_2 -Anteil höchstens 10 Gew.-% des Glases beträgt, sind auch in den Gläsern aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 31 07 600 A1 enthalten. Sie enthalten weiterhin 0,1–1 Gew.-% Cr_2O_3 . Wesentlich ist hierbei, daß das Chrom vorwiegend im dreiwertigen Zustand vorliegt.

Die deutsche Offenlegungsschrift DE-OS 26 14 395 beschreibt Al_2O_3 -freie Gläser, die für ihre Alkalibeständigkeit 0,5–10 Gew.-% Cr_2O_3 + SnO_2 enthalten müssen, Komponenten, die folgende Nachteile aufweisen: Cr_2O_3 löst sich nur schwer im Glasfluß auf und auch bei Verwendung von Chromsalzen können Schwierigkeiten durch "Chromknoten" auftreten. SnO_2 ist ein guter Keimbildner und fördert daher die Kristallisation. Weiter benötigen die Gläser als Schmelzhilfsmittel 0,05–1 Gew.-% SO_3 , was zu störender Schaum- und Gallebildung führen kann.

DE-OS 30 09 953 beschreibt Glasfasern, die neben ZrO_2 ThO_2 enthalten müssen. Diese Komponente ist zur Erzielung der Alkalibeständigkeit erforderlich. Aufgrund ihrer Radioaktivität ist es jedoch erstrebenswert, auf diese Komponente verzichten zu können.

Aus EP 0 500 325 A1 sind Glasfasern mit 5–18 mol-% TiO_2 bekannt. Ihre resultierende chemische Beständigkeit wird erkauft mit einer sehr hohen Kristallisationsanfälligkeit, was insbesondere hinsichtlich der Spinnbarkeit der Glas-schmelze zu Fasern von Nachteil ist.

Die Patentschrift DD 293 105 A5 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochalkaliresistenten Glasfasern und daraus hergestellte Produkte, wobei die zu verspinnende Glasschmelze neben SiO_2 , R_2O_3 , ZrO_2 , RO und R_2O (K_2O , Na_2O und/oder Li_2O) auch Fluorid enthält. Auf dieses Flußmittel kann nur verzichtet werden, wenn Li_2O vorhanden ist.

JP 62-13293 B2 beschreibt Glaszusammensetzungen für Kernglas und Mantel von Glasfasern, die wenigstens 5 Gew.-% B_2O_3 enthalten. ZrO_2 ist lediglich fakultative Komponente. Diese Gläser sollen zwar eine hohe Wasserbeständigkeit haben, was jedoch aufgrund der hohen B_2O_3 -Gehalte bei relativ hohen Alkaligehalten nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich gewahrt sein wird, da sich leicht wasserlösliche Alkaliboratphasen bilden können.

DE-OS 23 23 932 beschreibt Glasfasern, die sowohl P_2O_5 als auch B_2O_3 neben sehr hohen Gehalten an ZrO_2 (8–16 mol-%) enthalten. Der Alkaligehalt kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren (1,5–25 mol-%). Ein derartig hoher ZrO_2 -Gehalt hebt zwar die Alkaliresistenz stark an, P_2O_5 verringert sie jedoch wieder. Außerdem kann die hydrolytische Beständigkeit nicht über den gesamten Zusammensetzungsbereich hinweg ausreichend sein.

GB 2 232 988 A beschreibt ZrO_2 -haltige Glasfasern, die zur Verbesserung ihrer Alkalibeständigkeit mit einem thermoplastischen Harz überzogen sind. Aufgrund dieses zusätzlichen Verfahrensschrittes sind solche Fasern nur teuer und aufwendig herstellbar. Als Fasermaterial können Gläser aus dem System SiO_2 – ZrO_2 – R_2O mit recht großer Variationsbreite der Komponenten und mit weiteren lediglich fakultativen Komponenten verwendet werden, da aufgrund des Über-

zugs die entsprechenden Eigenschaften des Glases an Bedeutung verlieren.

DE-OS 29 27 445 beschreibt Glaszusammensetzungen mit hohen ZrO_2 -Anteilen, nämlich 18–24 Gew.-%. Dadurch besitzen die Gläser zwar eine hohe Alkalibeständigkeit, jedoch wirkt sich ein hoher Gehalt negativ auf die Verarbeitbarkeit und die Entglasungsstabilität aus.

Dagegen beschreibt CZ 236 744 Glasfasern aus Mineralrohstoffen zur Zementverstärkung, die lediglich 5 bis 10 Gew.-% ZrO_2 enthalten, ein Gehalt, mit dem eine hohe Alkalibeständigkeit nur schwer erreichbar ist.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Glas bereitzustellen, das nicht nur eine hohe Laugenbeständigkeit, sondern auch eine hohe hydrolytische Beständigkeit und eine gute Säurebeständigkeit aufweist, das thermisch belastbar und gut verarbeitbar ist.

Diese Aufgabe wird durch das im Hauptanspruch beschriebene hochzirconiumoxidhaltige Glas gelöst.

Das erfindungsgemäße Glas enthält 54 bis 72 Gew.-% SiO_2 . Bei höheren Gehalten würde die Schmelzbarkeit verschlechtert, bei niedrigeren Gehalten würde die Glasbildung erschwert. Wenigstens 55 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

Al_2O_3 , in Anteilen von 0,5 bis 7 Gew.-%, besonders bevorzugt bis 6 Gew.-%, vorhanden, dient ebenfalls der Verbesserung der Glasbildung und trägt wesentlich zur Verbesserung der chemischen Beständigkeit bei. Zu hohe Gehalte würden jedoch, insbesondere bei ZrO_2 -reichen und R_2O -armen Zusammensetzungen, zu einer erhöhten Kristallisationsneigung führen. Mit steigendem Anteil an Al_2O_3 sinkt indirekt die ZrO_2 -Löslichkeit; dem kann jedoch im durch die genannten Grenzen gegebenen Rahmen durch das Vorhandensein der Alkalioxide begegnet werden kann. Daher ist es bevorzugt, daß das Gewichtsverhältnis $Al_2O_3/Na_2O < 1,64$ beträgt, was einem molaren Verhältnis $Al_2O_3/Na_2O < 1$ entspricht. Es ist besonders bevorzugt, daß nicht nur das Verhältnis Al_2O_3/Na_2O sondern auch das molare Verhältnis $Al_2O_3/R_2O < 1$ beträgt.

Wesentlich für die hohe Alkalibeständigkeit ist der ZrO_2 -Gehalt des Glases. Er beträgt daher wenigstens > 10 Gew.-%. Der maximale Gehalt ist auf < 18 Gew.-% beschränkt, da ansonsten die Entglasungstendenz zu sehr ansteigt. Auftretende ZrO_2 -Kristalle würden zu Glasfehlern führen. Bevorzugt ist eine Beschränkung des Maximalgehaltes auf weniger als 12 Gew.-%.

Das oder die Alkalioxide ($2 < 10$ Gew.-% Na_2O , bevorzugt $3 < 10$ Gew.-%, und 0–5 Gew.-% K_2O mit $2 < 10$ Gew.-% $Na_2O + K_2O$, bevorzugt $3 < 10$ Gew.-%) dienen der Verbesserung der Schmelzbarkeit und ermöglichen die hohen ZrO_2 -Gehalte, da sie die Löslichkeit des ZrO_2 im Glas erhöhen. Bei zu hohen Alkaligehalten würde jedoch vor allem die hydrolytische Beständigkeit und in geringerem Maße die Laugenbeständigkeit verschlechtert. Es ist bevorzugt, daß sowohl Na_2O als auch K_2O vorhanden sind.

Von den Erdalkalioxiden, die mit mehr als 5 Gew.-% und höchstens 24 Gew.-% im Glas vorhanden sind, liegt CaO mit 3–11 Gew.-%, bevorzugt 3–10 Gew.-% vor, während MgO mit 0–10 Gew.-%, SrO mit 0–8 Gew.-% und BaO mit 0–12 Gew.-%, bevorzugt 0–10 Gew.-%, fakultative Komponenten sind.

Die Erdalkalioxide verringern die Schmelzviskosität, drängen die Kristallisation zurück und tragen auch zur Verbesserung der Alkaliresistenz bei. Insbesondere BaO verringert die Kristallisationsneigung. Bei zu geringem Erdalkalioxyd-gehalt würde sich in den Gläsern die Schmelz- und Verarbeitbarkeit zu sehr verschlechtern, sie wären nicht mehr zu Fasern verarbeitbar, und auch die ZrO_2 -Löslichkeit wäre zu gering. Bei einem höheren als dem genannten Maximalgehalt würden die Gläser entmischen und es käme ebenfalls zur Kristallisation. Bevorzugt ist ein Gesamtgehalt an Erdalkalioxiden von höchstens 23 Gew.-%.

B_2O_3 ist fakultative Komponente und verbessert durch Verringerung der Viskosität die Schmelzbarkeit. Ihr Gehalt soll jedoch auf weniger als 5 Gew.-% beschränkt bleiben, da B_2O_3 die Alkalibeständigkeit und insbesondere die Säurebeständigkeit verschlechtert. Es ist bevorzugt, den B_2O_3 -Höchstgehalt auf 4 Gew.-% zu beschränken.

Das Glas kann weiter 0–4 Gew.-% TiO_2 sowie 0–6 Gew.-%, bevorzugt 0–5 Gew.-% La_2O_3 enthalten. Ein Zusatz von La_2O_3 verbessert die Schmelzbarkeit des Glases, es erweitert den Glasbildungsbereich und erhöht den Brechwert. La_2O_3 und TiO_2 tragen hauptsächlich zur Verbesserung der hydrolytischen und der Laugenbeständigkeit bei, wobei La_2O_3 effektiver ist als TiO_2 . Zu hohe Gehalte von La_2O_3 und TiO_2 verringern die Säurebeständigkeit und führen zu Kristallisation.

Eine besonders bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Gläsern stellen die B_2O_3 -freien Gläser des folgenden Zusammensetzungsbereiches (in Gew.-% auf Oxidbasis) dar: SiO_2 58–71; Al_2O_3 0,5–2,3; ZrO_2 >10–<18; Na_2O 2–9 (vorzugsweise 2–8); K_2O 0–3, mit $Na_2O + K_2O$ 2–<10, CaO 3–11 (vorzugsweise 3–9); MgO 0–2,6, SrO 0–6; BaO 0–9, mit $CaO + MgO + SrO + BaO > 5$ –24, La_2O_3 0–1.

Diese Gläser weisen neben der allen erfindungsgemäßen Gläsern eigenen sehr hohen Laugen- und Hydrolytischen Beständigkeit auch eine sehr hohe Säurebeständigkeit auf. Sie gehören nicht nur der Laugenklasse 1 und der Hydrolytischen Klasse 1, sondern auch der Säureklasse 1 an.

Das Glas kann weiter jeweils bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 1 Gew.-%, Fe_2O_3 , MnO_2 , CeO_2 enthalten, wobei auch die Summe dieser drei Komponenten nicht mehr als 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, betragen soll. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um übliche Verunreinigungen in natürlich vorkommenden Rohstoffen der Glasbestandteile. Insbesondere bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser zur Herstellung von Fasern für die Betonverstärkung sind preisgünstige Rohstoffe von Bedeutung. Bei der Verwendung der Gläser für optische Zwecke sind die Anforderungen an die Reinheit der Gläser und damit auch an die Reinheit der Rohstoffe i. a. deutlich höher. Hier liegt die genannte Summe und insbesondere der Fe_2O_3 -Gehalt bevorzugt unter 0,005 Gew.-%.

Die Gläser können zur Läuterung übliche Läutermittel in üblichen Mengen, also beispielsweise Arsenoxid, Antimonoxid, Chloride z. B. als $CaCl_2$ oder $BaCl_2$, oder, wie bevorzugt, SnO_2 enthalten. Auf Fluorid wird vorzugsweise bei all diesen Gläsern, vor allem aber bei denen mit hohen ZrO_2 -Gehalten (≥ 12 Gew.-%) verzichtet. Bei den hohen Schmelztemperaturen der ZrO_2 -reichen Gläser wäre der Aufwand zur Vermeidung umweltschädlicher Emissionen sehr hoch.

Beispiele

Aus üblichen Rohstoffen wurden zwanzig Beispiele erfindungsgemäßer Gläser in Pt/Rh-Tiegeln geschmolzen und zu Blöcken gegossen. Außerdem wurden Fasern im Wiederziehverfahren gezogen.

- 5 In Tabelle 1 sind die Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) der Gläser und ihre wesentlichen Eigenschaften angegeben. Dies sind der thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$], die Transformationstemperatur T_g [$^{\circ}C$], die Verarbeitungstemperatur V_A [$^{\circ}C$], die Dichte ρ [g/cm^3], der Elastizitätsmodul E [GPa], die Temperatur, bei der das Glas einen spezifischen elektrischen Volumenwiderstand von $10^8 \Omega cm$ hat, T_{K100} [$^{\circ}C$], sowie die hydrolytische Beständigkeit H nach DIN/ISO 719 [$\mu g Na_2O/g$], die Säurebeständigkeit S nach DIN 12116 [mg/dm^2] und die Laugenbeständigkeit L nach ISO 675 (= DIN 52322) [mg/dm^2]. Außerdem sind die optischen Daten Brechwert n_d , Abbezahl v_d und die Anomalie der Teildispersion im blauen Bereich des Spektrums $\Delta P_{g,F}$ angegeben. Läutermittel sind in der Tabelle 1 nicht angegeben, die Gehalte entsprechen dem jeweiligen Rest zu 100%.

Tabelle 1

15 Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von Beispielgläsern

	A1	A2	A3	A4	A5
20 SiO_2	65,8	69,7	55,0	63,4	69,9
Al_2O_3	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
B_2O_3	—	—	—	1,0	—
25 ZrO_2	10,1	10,1	11,0	11,5	11,9
BaO	—	1,0	10,0	3,1	—
CaO	8,0	4,0	8,0	5,3	4,0
30 MgO	1,0	1,0	—	1,2	10,0
SrO	—	—	—	3,8	—
Na_2O	8,0	3,0	6,8	5,9	3,0
K_2O	1,0	5,0	3,0	2,9	—
35 La_2O_3	5,0	5,0	5,0	0,7	—
TiO_2	—	—	—	—	—
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	6,68	5,36	7,94	6,71	4,49
40 T_g [$^{\circ}C$]	671	730	648	700	741
V_A [$^{\circ}C$]	1148	1329	1119	1174	1325
ρ [g/cm^3]	2,719	2,648	2,960	2,751	2,633
45 E [GPa]	83	80	85	84	88
T_{K100} [$^{\circ}C$]	212	284	n.b.	n.b.	336
H [$\mu g Na_2O/g$]	25	12	20	15	17
50 S [mg/dm^2]	0,9	1	1,9	3,1	1,3
L [mg/dm^2]	10	12	13	8	18
n_d	1,55789	1,54027	1,58757	n.b.	1,54953
55 v_d	55,63	57,25	53,74	n.b.	65,51
$\Delta P_{g,F}$	-0,0053	-0,0046	-0,0030	n.b.	n.b.

n. b. = nicht bestimmt

DE 199 06 240 A 1

Fortsetzung von Tabelle 1

	A6	A7	A8	A9	A10
SiO ₂	67,6	65,5	54,8	54,8	54,7
Al ₂ O ₃	0,5	5,0	1,0	6,2	6,0
B ₂ O ₃	--	--	--	--	--
ZrO ₂	17,0	17,0	10,3	17,8	10,1
BaO	--	--	4,0	--	4,0
CaO	5,0	5,0	8,0	8,0	4,0
MgO	2,5	--	10,0	1,0	8,0
SrO	--	--	--	--	--
Na ₂ O	7,2	7,2	3,0	3,0	8,0
K ₂ O	--	--	5,0	5,0	--
La ₂ O ₃	--	--	--	--	5,0
TiO ₂	--	--	3,7	4,0	--
$\alpha_{20/300}$ [10 ⁻⁶ /K]	5,30	5,36	7,05	6,30	6,90
T _g [°C]	738	784	685	757	681
V _A [°C]	n.b.	n.b.	1085	1296	1119
ρ [g/cm ³]	n.b.	n.b.	2,841	2,801	2,864
E [GPa]	n.b.	83	91	87	89
T _{K100} [°C]	n.b.	n.b.	436	263	189
H [µg Na ₂ O/g]	16	16	30	13	23
S [mg/dm ²]	0,6	0,9	4,5	13	4,6
L [mg/dm ²]	9	13	20	13	10
n _d	1,56065	n.b.	1,59842	1,59772	1,57737
v _d	54,25	n.b.	49,73	47,57	54,41
$\Delta P_{g,F}$	-0,0071	n.b.	-0,0043	-0,0040	-0,0052

n. b. = nicht bestimmt

DE 199 06 240 A 1

Fortsetzung von Tabelle 1

		A11	A12	A13	A14	A15
5	SiO ₂	69,5	70,0	54,8	54,9	64,8
	Al ₂ O ₃	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0
	B ₂ O ₃	--	--	--	--	--
10	ZrO ₂	17,0	17,0	17,9	17,9	17,0
	BaO	--	3,0	10,0	0,3	8,0
	CaO	5,0	5,0	4,3	4,0	3,0
15	MgO	--	--	--	10,0	--
	SrO	--	--	--	--	--
	Na ₂ O	7,2	3,7	7,8	7,7	2,0
20	K ₂ O	--	--	--	--	3,0
	La ₂ O ₃	--	--	--	--	--
	TiO ₂	--	--	4,0	4,0	--
25	α _{20/300} [10 ⁻⁶ /K]	5,10	4,13	6,30	6,51	4,60
	T _g [°C]	747	802	730	695	821
	V _A [°C]	1326	1405	1203	1026	1390
30	ρ [g/cm ³]	2,664	2,687	2,937	2,873	2,787
	E [GPa]	84	86	88	95	85
	T _{K100} [°C]	n.b.	n.b.	205	238	300
35	H [μg Na ₂ O/g]	14	7	17	10	8
	S [mg/dm ²]	0,4	0,5	1,3	1,3	0,4
	L [mg/dm ²]	10	13	9	19	11
40	n _d	1,55395	1,55792	1,6012	n.b.	1,56136
	v _d	54,27	54,25	n.b.	n.b.	55,28
	Δ P _{g, F}	-0,0117	-0,0075	n.b.	n.b.	n.b.

n. b. = nicht bestimmt

	A16	A17	A18	A19	A20
SiO ₂	59,9	57,5	64,7	55,6	69,9
Al ₂ O ₃	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0
B ₂ O ₃	--	3,8	--	--	--
ZrO ₂	17,9	17,3	17,0	15,1	10,1
BaO	4,0	3,8	--	9,3	1,2
CaO	8,0	7,7	3,0	7,7	8,0
MgO	1,0	1,0	--	--	--
SrO	--	--	8,0	--	5,1
Na ₂ O	8,0	7,7	2,0	6,8	3,6
K ₂ O	--	--	3,0	1,0	0,5
La ₂ O ₃	--	--	--	3,2	0,6
TiO ₂	--	--	--	0,1	--
$\alpha_{20/300}$ [$10^{-6}/K$]	6,42	6,29	4,82	7,11	5,17
T _g [°C]	725	672	822	700	731
V _A [°C]	1195	1151	1371	1163	1233
ρ [g/cm ³]	2,860	2,836	2,788	2,984	2,702
E [GPa]	90	89	85	88	84
T _{K100} [°C]	213	371	303	235	260
H [μ g Na ₂ O/g]	17	16	6	9	12
S [mg/dm ²]	0,6	1,8	0,9	1,2	0,3
L [mg/dm ²]	9	9	8	7	18
n _d	1,58632	1,58415	1,5644	n.b.	1,54758
v _d	52,69	53,19	n.b.	n.b.	57,00
$\Delta P_{g,F}$	-0,0066	-0,0070	n.b.	n.b.	-0,0050

n. b. = nicht bestimmt

Die erfindungsgemäßen Gläser weisen hohe chemische Beständigkeiten auf:

Bei der Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit H nach DIN/ISO 719, bei der das Basenäquivalent des Säureverbrauchs als μ g Na₂O/g Glasgrieß angegebenen Klasse 1 ("chemisch hochresistentes Glas"). Dies ist für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt.

Bei der Bestimmung der Laugenbeständigkeit nach ISO 695 (= DIN 52322) bedeutet ein Gewichtsverlust bis 75 mg/dm² die Zugehörigkeit zur Laugenklasse 1 ("schwach laugenlöslich"), was für die erfindungsgemäßen Gläser erfüllt ist.

Bei der Bestimmung der Säurebeständigkeit S nach DIN 12116 bedeutet ein Gewichtsverlust bis 0,7 mg/dm² die Zugehörigkeit zu Säureklasse 1 ("säurebeständig"), über 0,7 bis 1,5 mg/dm² zur Säureklasse 2 ("schwach säurelöslich") und über 1,5 bis 15 mg/dm² zur Säureklasse 3 ("mäßig säurelöslich"). Die erfindungsgemäßen Gläser gehören der Säureklasse 3 oder besser an.

Damit stellen die Gläser, die der Säureklasse 1 angehören (s. beispielhaft die Gläser A6, A11, A12, A15, A16, A20), sogenannte 1-1-1 Gläser dar, d. h. sie gehören bei jedem der drei Aspekte der chemischen Beständigkeit der Klasse 1 an.

Die Gläser sind sehr gut geeignet als Behälterglas, speziell für chemisch aggressive Substanzen, insbesondere Flüssigkeiten.

Die erfindungsgemäßen Gläser besitzen hohe Transformationstemperaturen T_g von wenigstens 640°C. Damit sind sie für Verwendungen geeignet, bei denen thermisch hoch belastbare Gläser benötigt werden, beispielsweise auch als Komponenten für Hochtemperaturbelastete Teile in Abgassystemen mit Katalysatoren. Aufgrund ihrer mit einer hohen Transformationstemperatur einhergehenden geringen Compaction sind die Gläser auch gut für die Verwendung als Substratgläser in der Displaytechnik geeignet.

Die erfindungsgemäßen Gläser besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $4,1 \times 10^{-6}/K$ und $8,0 \times 10^{-6}/K$ und sind damit mit Wolfram und Molybdän verschmelzbar und gut als Einschmelzglas für diese Metalle geeignet. Die Gläser sind durch Ionenaustausch chemisch vorspannbar, wodurch sie auch für Anwendungen, bei denen eine

erhöhte Bruchfestigkeit wichtig ist, z. B. als Substrate für EDV-Speichermedien, gut geeignet sind.

Die erfindungsgemäßen Gläser lassen sich gut zu Glasfasern verarbeiten. Aufgrund der guten chemischen Beständigkeit der Gläser, die eine erhöhte Langzeitbeständigkeit bewirkt, sind diese Glasfasern hervorragend geeignet zur Verstärkung von Betonbauteilen. Sowohl der Einsatz als Kurzfasern wie auch als Endlosfasern (Herstellung von Beton-Glasfaser-

5 Kompositen) ist möglich.

Die Gläser weisen gute Verarbeitungseigenschaften auf. So sind sie z. B. zu Blöcken, Platten, Stangen, Röhren und Fasern verarbeitbar und je nach Verwendungszweck auch in diesen Formen einsetzbar.

Die optischen Daten der Gläser, nämlich ein Brechwert n_d zwischen 1,53 und 1,63, eine Abbezahl v_d zwischen 47 und 66 und insbesondere eine negative Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden (= negative anomale Teildispersion) im blauen Spektralbereich $\Delta P_{g,F}$ bis $-0,0130$ machen sie auch für optische Anwendungen, z. B. für Gläser zur

10 Korrektur chromatischer Abbildungsfehler, interessant.

Es ist überraschend, daß die Gläser neben den beschriebenen guten Eigenschaften hinsichtlich thermischer, mechanischer und chemischer Kenngrößen auch sehr interessante optische Eigenschaften, insbesondere eine negative anomale Teildispersion in blauen Spektralbereich ($\Delta P_{g,F}$) aufweisen. Hier ist bisher nur bekannt gewesen, daß diese Eigenschaft

15 in Kombination mit relativ niedrigen Abbezahlen (Gläser vom Flinttyp $v_d < \text{ca. } 55$) durch PbO , Nb_2O_5 und Ta_2O_5 verursacht wird. Bei Gläsern mit hoher Abbezahl (Krontyp $v_d > \text{ca. } 55$) kann diese Eigenschaft auch durch die Erdalkalioxide MgO - BaO und Seltenerdelemente La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 usw. verursacht werden, oft in Kombination mit dem Glasbildner B_2O_3 .

Hier liegen nun erstmalig Gläser mit negativem $\Delta P_{g,F}$ mit niedrigen bis mittleren Abbezahlen vor, die relativ niedrige

20 Konzentrationen an Erdalkalioxiden, B_2O_3 und ggf. La_2O_3 als Seltenerdoxid aufweisen und frei von den teuren Komponenten Nb_2O_5 und Ta_2O_5 sind.

Patentansprüche

25 1. Hochzirconiumoxidhaltiges Glas, **gekennzeichnet durch** eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

	SiO_2	54-72
	Al_2O_3	0,5-7
30	ZrO_2	>10-18
	B_2O_3	0-5
	Na_2O	2-10
	K_2O	0-5
	mit $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2-10
35	CaO	3-11
	MgO	0-10
	SrO	0-8
	BaO	0-12
	mit $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	>5-24
40	La_2O_3	0-6
	TiO_2	0-4

+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen

45 2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

	SiO_2	54-72
	Al_2O_3	0,5-7
50	ZrO_2	>10-12
	B_2O_3	0-4
	Na_2O	3-10
	K_2O	0-5
	mit $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	3-10
55	CaO	3-10
	MgO	0-10
	SrO	0-8
	BaO	0-10
	mit $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	>5-23
60	La_2O_3	0-5
	TiO_2	0-4

+ ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

65 3. Glas nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch

DE 199 06 240 A 1

eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von

SiO ₂	58-71	
Al ₂ O ₃	0,5-2,3	
ZrO ₂	>10-18	5
Na ₂ O	2-9	
K ₂ O	0-3	
mit Na ₂ O + K ₂ O	2-10	
CaO	3-11	
MgO	0-2,6	10
SrO	0-6	
BaO	0-9	
mit CaO + MgO + SrO+BaO	>5-24	
La ₂ O ₃	0-1	15

+ggf. übliche Läutermittel in üblichen Mengen.

4. Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 mit einer hydrolytischen Beständigkeit H der hydrolytischen Klasse 1, einer Säurebeständigkeit S der Säureklasse 3 oder besser, einer Laugenbeständigkeit L der Laugenklasse 1, einer Transformationstemperatur T_g von wenigstens 640°C und einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20,300}$ zwischen $4,1 \times 10^{-6}$ und $8,0 \times 10^{-6}/K$, einem Brechwert n_d zwischen 1,53 und 1,63, einer Abbezahl v_d zwischen 47 und 66 und einer negativen Abweichung der Teildispersion von der Normalgeraden im blauen Spektralbereich $\Delta P_{g,F}$ bis -0,0130. 20
5. Glasfaser, bestehend aus einem Glas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4. 25
6. Verwendung einer Glasfaser nach Anspruch 5 zur Betonverstärkung. 25
7. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 als Substratglas in der Displaytechnik. 25
8. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 für Wolfram-oder Molybdän-Einschmelzungen. 25
9. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 als Behälterglas für chemisch aggressive Flüssigkeiten. 30
10. Verwendung eines Glases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4 als Glas für optische Anwendungen. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -